## 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# <sup>®</sup> 公開特許公報 (A)

昭56—10548

⑤Int. Cl.3	識別記号	庁内整理番号	❸公開 昭和56年(1981)2月3日
C 08 L 67/00		6505—4 J	·
// C 08 J 9/28		7365—4 F	発明の数 1
D 21 H 1/40		7107—4 L	審査請求 未請求
(C 08 L 67/00	• • •		
61/20 )		74554 J	(全 10 頁)
		•	

**匈工程剝離紙用樹脂組成物** 

. ②特 願 昭54-86646

**20出 類 昭54(1979)7月9日** 

⑫発 明 者 高見沢稔

安中市磯部 3-17-3

⑰発 明 者 篠原紀夫

安中市磯部 3-19-1

@発 明 者 山本靖

高崎市八幡町992-4

⑫発 明 者 谷野助

徳島県板野郡藍住町奥野字前川

(番地なし)

②発 明 者 高野清志

徳島市北田宮3-7-30

⑩発 明 者 森文明

阿南市新野町常政64

⑪出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6

番1号

⑪出 願 人 徳島精油株式会社

徳島市北田宮三丁目8番40号

砂代 理 人 弁理士 山本亮一

明細書

1. 発明の名称

ر ز کن

工程制整紙用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(f) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の 15~50モル%がフェニル基であり、かつ 残りの有機基のうち少なくとも1個は式

HO-R-(8),-R-.

(式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0 または1である)で示されるヒドロキレ基置 換有機基であるオルガノポリシロキサンで変 性してなるシリコーン変性アルキド樹脂

100重量部。

(ロ) アルカノール変性アミノ樹脂

15~150食管部、

および

い 酸性触り

1~20重量部。

からなる工程制能紙用樹脂組成物。

- 1 -

3. 発明の詳細な説明

本発明は工程剝離紙用樹脂組成物に関するものであり、より具体的にはウレタン物脈、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ酸樹脂などからキヤステイング法などにより、合成皮革を製造する際に使用される工程紙用剝離利組成物で、工程剝離剤としての一般的品質はもちろん剝離性、特に高温での剝離性、光沢などに侵れた新規な剝離利組成物に関するものである。

従来、工程紙の表面を離型性(制解性)にする
ための樹脂組成物としては、ポリプロピレン系、
アミノアルキド樹脂系、レリコーン系の3種が代表的なものとして知られている。しかしながら、
ポリプロピレン系のものは、繰り返し使用された
場合の制隆性の持久性にはすぐれているが、比較
的高温での使用には限界があり、この場合に制能面が傷つき易く、またエナメル(強光沢)タイプ
の製品(合成皮革等)が得られないなどの難点を

- 2 -

有している。

他方、アミノアルキド樹脂系のものは光沢にす ぐれている反面剥離性に乏しく、またシリコーン 系のものは剝離性の点ではすぐれているが、光沢 が悪いためエナメルタイプの合成皮革用には不向 きであるなどの難点を有している。

本発明は耐熱性にすぐれており、良好な光沢を 有し(光沢にすぐれた製品が得られる)、しかも 射難性のよい工程射難紙を得るための新規な射離 剤組成物を提供しようとするもので、これは (イ) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の

15~50モル%がフェニル基であり、かつ残 りの有機基のうち少なくとも1個は式

(式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0または1である)で示されるヒドロキレ基像換有機基であるオルガノポリ.シロキサンで変性してなるレリコーン変性アルキド樹脂

- 3 -

どのいずれでもよい。

このオルガノポリシロキサンの分子構造は、前 記したように耐熱性にすぐれており、良好な光沢 を有し、剝離性のよい工程划離紙を得るという本 発明の目的ないし効果が連成される限り、直鎖状 構造のもののほか、分枝鎖状構造(三次元構造) のいずれでもよいが、アルキド掛胎との相熔性に 比較的すぐれているものが望ましい。分子構造の 好ましい具体例をあげれば次のとおりである。

$$R_{\frac{1}{3}}^{1} \text{SiO} \left( \begin{array}{c} Me \\ i \\ siO \\ j \\ R^{1} \end{array} \right) \frac{Ph}{m} \left( \begin{array}{c} Ph \\ i \\ si \\ Ph \end{array} \right)_{n} \text{SiR}_{\frac{1}{3}}^{1} \cdot \cdots \cdot (1)$$

上記式において Me はメチル基、 Pb はフェニル 基を示し、m, mは正の整数で、m+mは30~ 1000より望ましくは50~200である。 R<sup>1</sup> は有機基を示すがそのうち少なくとも1個は 胴記した式(I)で示されるヒドロキン基慮機有機基 持願昭56-10548 (2) 100章 部。

(17) アルカノール変性アミノ樹脂

15~150意 部、

および

でもよい。

27 酸性触媒

からなるものである。

1~20章看部、

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される(()成分はシリコーン変性アルキド樹脂であるが、この変性に使用するシリコーンは、1分子中のけい素原子に結合した有機基の15~50モル%がフエニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式

HO-R-(8) -R- ..... (1)

(Rおよびa は前記のとおり) で示されるとドロキレ蒸買換有機基であるオルガノポリレロキサンであることが必要とされるが、残余の有機蒸はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基なハロゲン、レアノ基等で置換されたアルキル基な

- 4 -

であり、かつ全有機基中フェニル基は 1 5 ~ 5 0 モル%である。 R<sup>1</sup> のさらに残りの基はメチル基、エチル基、オクテル基等のアルキル基、ハロゲン、レアノ基等で魔換されたアルキル基などのいずれ

本発明においてオルガノポリシロキサン中のフェニル基量が15~50モル%とされ、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個が前紀式(I)で示されるヒドロキシ基置換有機基とされる理由は、このようなオルガノポリシロキサンを使用することにより、剣雕性、光沢、合成皮革用樹脂に対するはじきなどの性能を満足することができるからである。

前記(I)式のヒドロキレ基世換有機基中のRは二 価炭化水素基、 a は 0 または 1 を示し、このような有機基としては  $-CH_2CH_2 - CH_2CH_2CH_2 - CH_2 - C$ 

- 5 -

特開昭56- 10548 (3)

/441

上記オルガノボリレロキサンを使用して、(们成分であるレリコーン変性アルキド樹脂を得る方法としては、主に(1)アルキド樹脂を得る通常の合成反応すなわち多価アルコールと脂肪酸、多塩基酸等とを反応させる際に前記オルガノボリレロキサンをアルコール成分として同時に反応させる方法、(2)あらかじめ合成された一般のアルキド樹脂に、オルガノボリレロキサンを反応させる方法の2通

-1

りがある。

(1)の方法において使用される脂肪酸等としては 従来アルキド樹脂の製造に用いられているいずれ のものでもよく、これにはオクチル酸、ラウリン 酸、パルミチン酸などの飽和脂肪酸、ヤシ油、ヤ シ油脂肪酸、ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸、大豆油、 大豆油脂肪酸などのような不飽和油および不飽和 油脂肪酸などが例示されるが、 剝離性、 管膜性能 などの点からは油長0~60 好ましくは20~ 40のものが適当である。また、多塩基酸として

- 7 -

ルとの比を OH/COOH 当量が 1.0~ 1.6 好ましくは 1.2~1.4 となるようにすることが好ましく、またオルガノポリレロキャンは最終的に得られる
レリコーン変性アルキド樹脂園型分に対して 0.1~50 重量%好ましくは 1~40 重量%となるように使用することが望ましい。反応温度は一般のアルキド樹脂を合成する際の温度に準じて定めればよく、通常は 180~230 でが適当である。

つぎに、②の方法は合成された一般のアルキド 樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させることにより行われるが、この際に使用されるアルキ ド樹脂としては抽長0~60好ましくは20~ 40、酸価1~30好ましくは5~25、ヒドロ キシル価50~300好ましくは100~300 を有するヤシ油またはヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸、米糖油脂肪酸を 用いて製造されたものが望ましい。

このようなアルキド樹脂にオルガノポリシロキ

は無水フタル酸、イソフタル酸、アレビン酸、無水 マレイン酸、フマル酸、無水トリメリット酸など が例示される。なお、安息香酸が併用されること もある。

77

また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール やグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどが供示される。

(1)の方法は脂肪酸、多塩基酸等の成分と、多価 アルコールと、オルガノポリシロキサンを所定の 割合で混合し加熱縮合反応させる一般的方法によ ればよいが、これはまた脂肪酸、多塩基酸等の成 分とオルガノポリシロキサンとを先に反応させ、 ついで多価アルコールと多塩基酸とを加え再び加 熱縮合反応させるという方法によつてもよい。反 応比は脂肪酸、多塩基酸等の成分と多価アルコー

- 8 -

サンを反応させる反応温度は、通常、60~200 で好ましくは100~180でとすればよく、反 応の進行は粘度、酸価、ヒドロキレル価を随時に 測定することにより確認することができる。した がつて加熱縮合反応はこれらの値が所望の値にな るまで続ければよい。オルガノポリレロキサンの 使用量は、前記(1)の方法の場合と同様に最終的に 得られるレリコーン変性アルキド樹脂固型分に対 して 0.1~50 重量%好ましくは1~40 重量% となるようにすることが望ましい。

なお、(2)の方法を実施する場合にアルキド樹脂 にアミノ樹脂などを少量の割合で併用することは 差支えない。

「「「「「」」では、一般に市販されているものなどいずれのものも使用することができ、これにはメトキレメチルロールメラミン樹脂、ブトキレジメチロールメラミン樹脂、ブトキレジオ・コールス素ーメラミン

-10-

共縮合樹脂、プトキレメテロールペンソグアナミン検服などが例示される。

また、(VI成分である酸性)放験としては、通常アルキド樹脂に使用されるパラトルエンスルホン酸、塩酸などいずれのものでもよい。

(小成分、「「い成分などい成分の配合割合は、本発明の目的すなわち耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し、剣難性のよい工程剣を紙用制作組成物を得るという見地から、(小成分100重量部あたり、(小成分を1~20重量部とすることが望ましい。これらの範囲をはずれると上記した好ましい物性を得ることができなくなる。

なお、本発明の工程剝離紙用樹脂組成物には、必要に応じ、海常のアルキド樹脂、アクリル樹脂、 レリコーン変性アクリル樹脂等を配合することは 差支えない。

本発明の樹脂組成物は、通常、溶剤溶液とされ

-11-

また、本発明によつて得られる 剝離剤は 金膜も 強く反復剝離性にもすぐれており、エナメルタイ ブから 艶消し剤を配合した艶消しタイプまで全て に適用可能な新規剝離剤組成物である。

つぎに、本発明の具体的実施例をあげる。 合成例 1

#### 〔オルガノポリレロキサンの合成〕

分子館両末端がジメテルビニルレロキシ基で封鎖され、主語がジメテルレロキサン単位65モル%とジフエニルレロキサン単位35モル%から構成されてなる粘度1900センチポイズ(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン700g、2ーメルカブトエタノール13.3g、光反応促進器としてのベンゾフエノン2g、さらに反応媒体としてのトルエン700gをフラスコに仕込み、ついでこのフラスコ内に上部から100平の高圧水銀灯を挿入し、2時間照射して反応させた。

反応視合物からトルエンを補圧下に留去したと

清開昭56- 10548 (4)

ていることがその使用上便利であり、このために使用される溶剤としては、(イ)成分や口成分と反応性を有しないものであればよく、たとえばペンゼン、トルエン、キレレン、メタノール、エタノール、イソブタノール、ノルマルブタノール、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどの1種または2種以上の混合物が使用される。使用着は適常樹脂固型分が10~60%の範囲となるようにすればよい。

以上の方法で得られた樹脂組成物はコート紙に 懐布し、130~200℃で加熱硬化させること により制能性にすぐれた光沢面を有する工程紙が 得られる。

本発明によって得られる樹脂組成物を用いた工 程剣離紙は、従来の工程紙に比べ光沢がよく、さ らに剣難性、耐熱性にすぐれたものであり、また 合成皮革を製造する場合、高温短時間処理が可能 であり、生産面での合理化が期待できる。

-12-

ころ、上配原料ジオルガノポリンロキサンの分子 館両末端が式 Me

で示される構造のものに変換され、主観が同様の 構造のものからなる粘度 2 5 0 0 センチポイズを 有するとドロキシ基酸換有機基含有 ジオルガノポ リレロキサンが 7 0 5 9 得られた。

## 〔オルガノポリシロキサンの合成〕

合成例2

分子領両末端がシメチルビニルシロキシ基で封 館され、主範がシメチルシロキサン単位 7 5 モル %とシフニエルシロキサン単位 2 5 モル%か 5 構 成されてなる粘度 1 0 0 0 センチポイズ ( 2 5 で ) を有する原料シオルガノポリシロキサン 1000 8、2 - メルカプトエタノール 1 6 8、ペンソフ エノン 4 8、さらにトルエン 1 0 0 0 8 をフラス コに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させ

-13-

たところ、上紀原料 ジオルガノ ポリシロキサンの 分子領両末端が式 Me

で示される構造のものに変換され、主館が同様の構造のものからなる粘度2000センチポイズ(25℃)を有するヒドロキレ基置換有機基含有レオルガノポリレロキサンが1005g得られた。 合成例3

#### [オルガノポリシロキサンの合成]

分子離両末端がシメテルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がシメテルシロキサン単位 8 5 モル% とジフエニルシロキサン単位 1 5 モル%から構成されてなる粘度 3 0 0 センテポイズ (25℃) を有する原料シオルガノポリシロキサン 8 0 0 g。 2 ーメルカブトエタノール 4 0 g。 ベンゾフェノン 5 g、さらにトルエン 8 0 0 gをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたとこ

-15-

とおりであつた。

17

粘 度(注)

D

D) 46

3. 0

ヒドロキシル価

6 5

(注) 粘度は ガードナ粘度計による値(25℃)、 以下同様。

## 合成例 5

### 〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例2で得たヒドロキレ基定換有機基合有シオルガノポリレロキサン57部、ヤレ油脂肪酸180部、無水フタル酸260部およびグリセリン177部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分60重量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1040部を得た。物性は下紀のとおりであつた。

粘 度

н

計 価

2.6

ヒドロキシル価

73

-17-

持開昭56- 10548 (5)

ろ、上配原料*ひオルガノポリシロキサンの分子*鎖

面末端が式

Me

HO(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - SiO - で示

される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造 のものからなる粘度 8 0 0 センチポイズ ( 2 5 ℃ ) を有するヒドロキレ基度検有機基合有ジオルガ ノポリシロキサンが 8 3 0 9 得られた。

#### 合成例 4

#### 〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例1で得たとドロキレ蒸電換有機基含有ジオルガノボリシロキサン109部(重量部を示す、以下同機)、ヤシ油脂肪酸172部、無水フタル酸249部およびグリセリン169部を反応器に仕込み、窒素ガスなん囲気にて内温150~200でで約8時間反応させた後、局型分が60重量%になるようにトルエンで希釈してシリコーン変性アルキド樹脂液1080部を得た。物性は下記の

-16-



#### 合成例 6

## ( シリコーン変性アルキド樹脂の合成 )

合成例3で得たヒドロキレ基配換有機基合有シオルガノポリレロキサン32部、ヤレ油脂肪酸200部、無水フタル酸290部およびグリセリン197部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分60重量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1100部を得た。物性は下配のとおりであつた。

ele me

K

餅 傷

2. 8 🤏

・ヒドロキシル価

76

#### 合成例 7

#### 〔 シリコーン変性アルキド樹脂の合成 〕

合成例1で得たジオルガノポリシロキサン30 部、大豆油脂肪酸224部、無水フタル酸249 部およびグリセリン169部を反応器に仕込み、 合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して

- 18-

特開昭56- 10548 (6)

固型分60重量%のレリコーン変性アルキド樹脂 被1040部を得た。物性は下記のとおりであった。

> 粘 度 I ~ J 動 価 3.5

ヒドロキシル価 70

#### 合成例8

### (シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

合成例1で得たヒドロキレ基電換有機蒸含有ひまルガノボリシロキサン29部、ヒマシ油232部、無水フタル酸215部およびトリメテロールプロパン158部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分60重量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1010部を得た。物件は下記のとおりであつた。

粘 度 2<sub>3</sub> 酸 価 5.8 ヒドロキシル価 7.1

-19-

合成例1で得たとドロキレ基厳換有機基合有ジオルガノポリシロキサン35部および値島精油機製のヤシ油変性アルキド樹脂(トクシノール2420-50)の50%キシレン溶液(油長20、ガードナ粘度計による25℃における粘度2、酸価15、ヒドロキシル価95)700部を反応器に仕込み、窒素ガスふん開気にて内温130~150℃で約5時間反応後、関型分が50重量%になるようにトルエンで希釈してシリコーン変性アルキド樹脂被760部を得た。

#### 実施例1

合成例4で得たシリコーン変性アルキド樹脂被 60部とテスミン350~60(復島精油参製、 ブチル化尿素-メラミン共総合樹脂)40部、ド 合成例 9

〔 シリコーン変性アルキド機舶の合成〕

合成例1で得たヒドロキレ基敷装有機基合有シオルガノボリレロキサン28部およびヤレ油脂肪酸172部を反応器に仕込み、窒素ガスよん断気にて内温約180で3時間反応させた(このとき内容物は酸価224を示した)。これにさらにエテレングリコール86部、ベンタエリスリトール94部および無水フタール酸249部を加え、150~200で8時間反応させた後、同型分が60重量%になるようにトルエンで希釈してシリコーン変性アルキド樹脂被960郎を得た。物性下配のとおりであった。

粘 度 M 酸 催 4.0 ヒトロキレル価 6.5

合成例 10

(レリコーン変性アルキド樹脂の合成)

-20-

ライヤー50(権島精油の製、酸硬化利)5部を 固型分が40%になるよう希釈した。このワニス をコート紙(神崎製紙の製、ミラーコート紙、米 坪1308/㎡)に塗膜が10円になるよう塗工 し、無風乾燥器中で150℃×1分硬化して工程 剝離紙を得た。この時の光沢(村上色彩技術研究 所製、75°)は99%であつた。

また、この剝離紙上に一被型ポリウレタン溶液 (大日本インキ化学工業特製、クリスポン 5516 8)を塗膜が20月になるよう数工し、無風乾燥 器中で130℃×2分乾燥して剝離力試験に供し た。この時の剝離力は69/302であつた。また くり返し使用後の3回目の剝離力は109/302 であつた。

#### 実施例 2

合成例 5 で得た シリコーン変性 アルキド 樹脂 6 0 部とテスミン 3 5 0 - 6 0 を 4 0 部およびドライヤー 5 0 を 5 部便用し、実施例 1 と同様にし

**-21-**.

て工程制整紙を作成し、同様に光沢、創整力を測定したところ、光沢100%、創業力69/3cm、 くり返し使用3回目の制能力は159/3cmであった。

#### 実施例3

合成例6で得たシリコーン変性アルキド樹脂60 部とテスミン350-60を40部およびドライヤー50を5部使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を倒定したところ、光沢100%、剝離力79/30%、くり返し使用3回目の剝離力159/30%であつた。実施例4

合成例 7 で得た シリコーン変性 アルキド 樹脂 6 0 部とテスミン 3 5 0 - 6 0 を 4 0 部 およびドライヤー 5 0 を 5 部 使用し、実施例 1 と同様にして工程 剣 厳紙 を作成し、同様に光沢、剣 離力 を 別定したところ、光沢 1 0 0 %、 剣 離力 2 7 8 / 3 cm 、くり返し使用 3 回目の 剣 離力 4 0 8 / 3 cm であ

-23-

合成例 1 0 で得た シリコーン変性 アルキド樹脂 6 0 部とテスミン 3 5 0 - 6 0 を 4 0 部、ドライヤー 5 0 を 5 部使用し、実施例 1 と同様にして工程 剣雕紙を作成し、同様に光沢、剣雕力を測定したところ、光沢 1 0 0 %、剣雕力 9 9 / 3 cm、くり返し使用 3 回目の剝雕力 1 5 9 / 3 cmであつた。実施例 8

合成例7で得たシリコーン変性アルキド樹脂 60部とテスミンMB50L(糖島精油輪製、ブ チル化メラミン樹脂)48部、ドライヤー50を 10部使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙 を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、 光沢101%、剝離力208/3cm、くり返し使 用3回目の剝離力358/3cmであつた。

#### 実施例 9

合成例4で得たシリコーン変性アルキド樹脂 30部、トクレノール2411-60(補島精油 毎製、ヤシ油変性アルキド樹脂、油及33、60



#### 実施例 5

合成例8で得たレリコーン変性アルキド樹脂60部とテスミン350-60を40部およびドライヤー50を5部使用し、実施例1と同様にして工程剝職紙を作成し、同様に光沢、剣離力を削定したところ、光沢100%、剝離力259/3cm、くり返し使用3回目の剝離力409/3cmであった。

#### 実施例 6

合成例9で得たシリコーン変性アルキド樹脂60部とテスミン350-60を40部、ドライヤー50を5部使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢100%、剝離力32g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力50g/3cmであった。

#### 実施例 7

-24-

7

% キレレン溶液)30部とテスミンM 850 L 48部、ドライヤー50を10部使用し、実施例 1と同様にして工程制雕紙を作成し、同様に光沢、 剝離力を測定したところ、光沢101%、剝離力 89/3 cm、くり返し使用3回目の剝離力159 /3cmであつた。

#### 実施例10

合成例10で得たシリコーン変性アルキド樹脂80部、テスミン201-80【施島精油物製、ノチル化メラミン樹脂】15部、ドライヤー50を10部使用し、実施例1と同様にして工程制難紙を作成し、同様に光沢、制雕力を測定したところ、光沢102%、剝離力69/30m、くり返し使用3回目の剝離力89/30mであつた。

#### 実施例11

合成例4で得たレリコーン変性アルキド制制 10部、トクレノール2411-60を20部、 テスロイド795 (篠島精油郵製、アクリル樹脂、

特開昭56- 10548 (8)

粘度 R、酸価 7.0、ヒドロキシル価 7.2、60% キシレン溶液 ] 3.0部、テスミンM E 5.0 L を 4.8部、ドライヤー 5.0を1.0部便用し、実施例 1.と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、 剝離力を測定したところ、光沢 1.00%、剝離力 2.0 8 / 3 cm、くり返し使用 3 回目の剝離力 4.0 8 / 3 cm、であつた。

#### 実施例12

合成例10で得たシリコーン変性アルキド樹脂20部、トクシノール2411-60を20部、テスロイド795を20部、テスミンMB50Lを48部、ドライヤー50を10部使用し、実施例1と同様にして工程制難紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢100%、剝離力88/30m、くり返し使用3回目の剝離力358/30m、であつた。

#### 実施例13

合成例5で得たレリコーン変性アルキド樹脂

-27-

3

α, α'-アゾビスイソブテロニトリル 1 1

ジーもープチルパーオキサイド 2 滴下終了後同温度で 5 時間反応を続けてシリコー

ン変性アクリル樹脂族755部を得た。

固型分

6 0. 5 %

粘度

N

ヒドロキシル価。

2 5

## 合成例12

## 〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例3で得たヒドロキレ基関換有機基合有シオルガノポリシロキサン40部とキシレン304 部を反応器に仕込み、合成例11と同様にして下 記混合存板を施下した。

アクリル酸		4	0部
メタクリル酸メチル	1	2	0
アクリル酸プチル	2	0	0
アクリル酸2ヒドロキシエチル		4	0
α α'-アゾビスイソブチロニトリル		1	1

-29-

4 0 部、テスミン2 0 1 - 8 0 (徳島精油等製、 メテル化メラミン樹脂) 1 5 部、ドライヤ- 5 0 を 1 0 部使用し、実施例 1 と同様にして工程制能 紙を作成し、光沢、制能力を測定したところ、光 沢 1 0 1 %、刺離力 7 8 / 3 cm、くり返し使用 3 回目の剝離力 1 0 9 / 3 cm、であつた。

#### 合成例11

#### 〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキシ蒸電換有機基含有シオルガノポリシロキサン40部とキシレン304部を反応器に仕込み、窒素ガスふん脚気にて内温125~130℃に昇温し、これに下配混合熔液を3時間を装して一定速度で満下した。

メタクリル酸		4	0	部
メタクリル酸メナル		8	0	
メタクリル酸ブチル	2	0	0	
スチレン		4	0	
アクリル酸2ヒドロキシエチル		4	0	

-28-

**ジーtーブチルパーオキサイド** 

2

橋下終了後局温度で 5 時間反応を続けて シリコーン変性アクリル樹脂核 7 5 5 部を得た。

固型分

60%

粘度

L

ヒドロキシル価

2 5

#### 合成例 1 3

## 〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキン基度換有機基合有ジオルガノポリシロキサン42部とテスロイド795を700部反応器に仕込み、選案ガスふん囲気にて内温130~180℃に昇温して約5時間反応させ、シリコーン変性アクリル樹脂742部を得た。これを固型分が60%となるようにキシレンで素配した。

粘 度。 0 験 編 6.3 ヒドロキシル価 6.6

- 3 0 -

**は開館56-10548 (9)** 

合成例4で得たレリコーン変性アルキド樹脂核 30部、合成例11で得たシリコーン変性アクリ ル樹脂枝30部、テスミン350-60を40部、 ドライヤー50を5部使用し、実施例1と同様に して工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を 測定したところ、光沢 9 7%、刺離力 6 8 / 3 cm、 くり返し使用3回目の剝離力109/30ほであっ た。

#### 実施例 1 5

合成例でで得たシリコーン変性アルキド樹脂液 30部、合成例12で得たシリコーン変性アクリ ル樹脂枝30部、テスミン350-60を40部、 ドライヤー50を5部使用し、実施例1と同様に して工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を 測定したところ、光沢98%、剝離力78/3cm、 くり返し使用3回目の剝離力109/304であっ

-31-

工程紙用制能刷テスピール 8p2400G(値 島精油 蝉 製、光沢型アモノアルキド樹脂 3 1 0 0 部にドライヤー50を5部配合して、実施例1と 同様にして工程制離紙を作成し、同様に光沢、制 離力を測定したところ、光沢98%、頻離力220 8/3 cm、くり返し使用3回目の剝離力300g /3 皿以上、であつた。

#### 比較例2

工程紙用剝離網トクシノール2400Y(篠島 精油調製、ヤレ油変性アルキド樹脂、油長40%、 60%トルエン熔板〕100部とデスモジユルL 5 5 部を実施例1と同様にして工程制離紙を作成 し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢 103%、剝離力3008/30%以上、くり返し 使用3回目の剝離力3008/3㎝以上、であつ Æ.

> 代理人 弁理士 山 本 亮 -33-

#### 実施例16

73, =11

合成例8で得たシリコーン変性アルキド樹脂液 30部、合成例13で得たシリコーン変件アクリ ル樹脂液30部、テスミン350-50を5部便 用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、 同様に光沢、朔離力を測定したところ、光沢97 % 、 剝離力 6 g / 3 cm 、くり返し使用 3 回目の 剝 競力108/3cmであった。

#### 実施例17

合成例10で得たシリコーン変性アルキド樹脂 放30部、合成例13で得たシリコーン変性アク リル樹脂被30部、テスミンMB50Lを40部、 ドライヤー50を10部使用し、実施例1と同様 にして工程制離紙を作成し、同様に光沢、釧離力 を測定したところ、光沢100%、剝離力68/ 3 cm、くり返し使用 3 回目の剝離力 1 0 g / 3 cm であつた。

比較例1

- 3 2 -

## 手続補正書(1996)

昭和55年2月13日

蘆

特許庁長宮 川原能雄

1. 事件の表示 昭和54年特許顕第86646号

- 2. 発明の名称 工程制雕紙用樹脂組成物
- 3. 補正をする者 事件との関係 特許出職人

名称 (206) 佰魁化学工業株式会社

名称 **德島精油株式会社** 

4. 代 ٨

> 住 所 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 9 番地 永井ビル (電話米京 (270) 0 8 5 8, 0 8 5 9)

氏名传来出山 光



-363-

特開昭56- 10548 (10)

明細 の発明の詳細な説明の項

#### 6. 補正の内容

5. 補正の対象

1) 明 第5ページ9行の次に記載の化学式を 下記のとおりに訂正する

$$\begin{bmatrix} R_{3}^{1} & Sio & \begin{pmatrix} Me & & \\ & & \\ & & \\ &$$

- 2) 第9ペール下4行における「、大豆抽磨防」 を「、大豆油または大豆油脂肪」と訂正する。
- 3) 第10ページ下2行における「プトキンジメ チロール・・・」を「ブトキンメテロール」 と盯正する。
- 4) 第11ページ1行における「プトキシメチロール・・・」を「プトキシメチロール・・・・」を「プトキシメチロール・・・・」と訂正する。
- 5) 第11ページ3~4行における「アルキド樹 -2-

アルキド樹粉20部」を「・・・アルキド樹脂 24部」と訂正する。

- 13) 第27ページ下5~4行における「剝離力 89/3cm」を「剝離力189/3cm」と訂正 する。
- 14) 第28ページ1行における「40部、テス ミン・・」を「40部、テスロイド795を 40部」と訂正する。
- 15) 第32ページ4行における「・・・を5部 使」を「・・・を40部、ドライヤー50を5 部使」と訂正する。
- 16) 第32ページ11行における「被30部。 ・・・」を「被36部。・・・」と訂正する。
- 17) 第32ページ12行における「···を 40部、」を「···を48部、」と訂正する。

脂」を「アミノアルキド樹脂」と訂正する。

- 6) 第21ペーン下1行における「・・・・メク ミン共縮合樹脂」を「メラミン共縮合樹脂の 60%イソプタノール溶液」と訂正する。
- 7) 第22ページ1行における「・・・酸硬化剤」 を「・・・酸硬化剤の50%メタノール溶液」 と打正する。
- 8) 第25ページ2行における「60部と・・・」 な「72部と・・・」と訂正する。
- 9) 第25ページ10行における「・・・メラミン機脂」を「・・・メラミン樹脂の50%ローブタノール路被」と訂正する。
- 10) 第26ペーク9行における「80部」を 「96部」と訂正する。
- 1 1) 第 2 6 ページ 1 0 行における 「・・・メラ・・ ミン樹脂」を 「・・・メラミン樹脂の 8 0 % n ープタノール溶液」と 打正する。
- 1 2) 第 2 7ページ 9~1 0 行における「・・・

и <u>£</u>